

⑯ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND

DEUTSCHES
PATENTAMT

⑯ Offenlegungsschrift
⑯ DE 43 27 026 A1

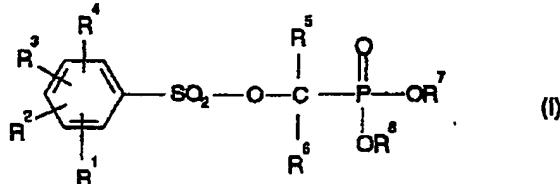
⑯ Int. Cl. 8:
C07 F 9/40
A 01 N 57/22
// C07C 309/86,
A01M 21/04

⑯ Aktenzeichen: P 43 27 026.3
⑯ Anmeldetag: 12. 8. 93
⑯ Offenlegungstag: 16. 2. 95

⑯ Anmelder:
Bayer AG, 51373 Leverkusen, DE

⑯ Erfinder:
Riebel, Hans-Jochem, Dr., 42113 Wuppertal, DE;
Santel, Hans-Joachim, Dr., 51371 Leverkusen, DE;
Dollinger, Markus, Dr., 42799 Leichlingen, DE

⑯ Arylsulfonyloxyphosphonsäurederivate
⑯ Die Erfindung betrifft neue Arylsulfonyloxyphosphonsäurederivate der allgemeinen Formel (I)



In welcher
R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷ und R⁸ die in der Beschreibung
genannten Bedeutungen haben,
ein Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als
Herbizide.

Beschreibung

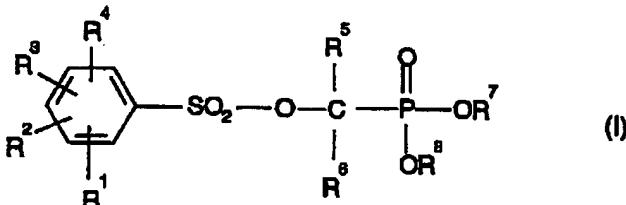
Die Erfindung betrifft neue Arylsulfonyloxyphosphonsäurederivate, ein Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Herbizide.

5 Es ist bekannt, daß bestimmte Arylsulfonyloxyphosphonsäurederivate, wie z. B. 2-Fluorphenyl-sulfonyloxymethanphosphonsäure-diethylester, herbizide Eigenschaften aufweisen (vgl. EP-A 511826).

Die herbizide Wirksamkeit der vorbekannten Arylsulfonyloxyphosphonsäurederivate ist jedoch nicht immer ganz zufriedenstellend.

Es wurden nun die neuen Arylsulfonyloxyphosphonsäurederivate der allgemeinen Formel (I) gefunden,

10



20

in welcher

R¹ für Formyl oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkylcarbonyl, Cycloalkylcarbonyl, Alkylothio, Alkylsulfinyl, Alkylsulfonyl, Alkylaminosulfonyl, Alkoxyaminosulfonyl, Dialkylaminosulfonyl, N-Alkoxy-N-alkyl-aminosulfonyl, Dialkylamino, N-Alkoxy-N-alkyl-amino, Dialkoxyphosphoryl, Dialkoxyphosphorylalkoxysulfonyl, Arylcarbonyl, Aryloxy, Arylthio, Arylsulfinyl, Arylsulfonyl, N-Alkyl-N-arylamino-sulfonyl, N-Alkyl-N-aryl-amino oder für die Gruppierung $-\text{SO}_2-$ steht, die an jeder der beiden freien Valenzen an den gleichen Rest gebunden ist,

R², R³ und R⁴ gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander für Wasserstoff, Cyano, Nitro, Halogen, Alkyl, Halogenalkyl, Alkoxy, Halogenalkoxy, Alkoxy carbonyl oder Dialkylaminocarbonyl stehen,

30

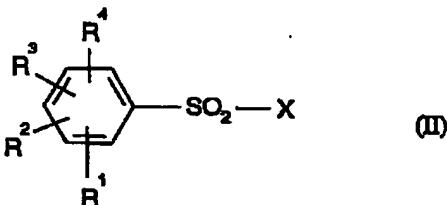
R⁵ und R⁶ gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander für Wasserstoff oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkyl oder Aryl stehen, und

R⁷ und R⁸ gleich oder verschieden sind und einzeln unabhängig voneinander für Wasserstoff oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Cycloalkyl oder Aryl stehen oder zusammen für Alkandiy (Alkylen) stehen.

35

Man erhält die neuen Arylsulfonyloxyphosphonsäurederivate der allgemeinen Formel (I), wenn man Sulfonsäurehalogenide der allgemeinen Formel (II)

40



45

in welcher

R¹, R², R³ und R⁴ die oben angegebenen Bedeutungen haben und

X für Halogen steht,

50

mit Hydroxyalkanphosphonsäurederivaten der allgemeinen Formel (III)

60

in welcher

R⁵, R⁶, R⁷ und R⁸ die oben angegebenen Bedeutungen haben, gegebenenfalls in Gegenwart eines Säureakzeptors und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umsetzt.

65

Die neuen Arylsulfonyloxyphosphonsäurederivate der allgemeinen Formel (I) zeichnen sich durch starke und selektive herbizide Wirksamkeit aus.

Überraschenderweise zeigen die erfundungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) erheblich stärkere herbizide Wirkung, als die aus dem Stand der Technik bekannten Arylsulfonyloxyphosphonsäurederivate, wie z. B.

2-Fluorphenyl-sulfonyloxymethanphosphonsäure-diethylester.

In den Definitionen sind die Kohlenwasserstoffketten, wie Alkyl oder Alkandiyyl, auch in Verknüpfungen mit Heteroatomen, wie in Alkoxy oder Alkythio, jeweils geradkettig oder verzweigt.

Halogen steht im allgemeinen für Fluor, Chlor, Brom oder Iod, vorzugsweise für Fluor, Chlor oder Brom, insbesondere für Fluor oder Chlor.

Gegenstand der Erfindung sind vorzugsweise Verbindungen der Formel (I), in welcher R¹ für Formyl, für einen jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituierten Rest der Reihe C₁—C₄-Alkyl-carbonyl, C₃—C₆-Cycloalkyl-carbonyl, C₁—C₄-Alkythio, C₁—C₄-Alkylsulfinyl, C₁—C₄-Alkylsulfonyl, für C₁—C₄-Alkylaminosulfonyl, C₁—C₄-Alkoxyaminosulfonyl, Di-(C₁—C₄-alkyl)-aminosulfonyl, N-C₁—C₄-Alkoxy-N-C₁—C₄-alkyl-aminosulfonyl, Di-(C₁—C₄-alkyl)-amino, N-C₁—C₄-Alkoxy-N-C₁—C₄-alkyl-amino, Di-(C₁—C₄-alkoxy)-phosphoryl, Di-(C₁—C₄-alkoxy)-phosphoryl-C₁—C₄-alkoxysulfonyl steht, R¹ weiterhin für einen jeweils gegebenenfalls durch Halogen, Cyano, Nitro, C₁—C₄-Alkyl, C₁—C₄-Alkoxy, C₁—C₃-Halogenalkyl und/oder C₁—C₃-Halogenalkoxy substituierten Rest der Reihe Phenylcarbonyl, Phenoxy, Phenylthio, Phenylsulfinyl, Phenylsulfonyl, N-C₁—C₄-Alkyl-N-phenyl-aminosulfonyl, N-C₁—C₄-Alkyl-N-phenylamino oder für die Gruppierung —SO₂— steht, die an jeder der beiden freien Valenzen an den gleichen Rest gebunden ist,

R², R³ und R⁴ gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander für Wasserstoff, Cyano, Nitro, Halogen, C₁—C₄-Alkyl, C₁—C₄-Halogenalkyl, C₁—C₄-Alkoxy, C₁—C₄-Halogenalkoxy, C₁—C₄-Alkoxy-Carbonyl oder Di-(C₁—C₄-alkyl)-amino-carbonyl stehen,

R⁵ und R⁶ gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander für Wasserstoff, für C₁—C₄-Alkyl oder für gegebenenfalls durch Halogen, Cyano, Nitro, C₁—C₄-Alkyl oder C₁—C₄-Alkoxy substituiertes Phenyl steht, und R⁷ und R⁸ gleich oder verschieden sind und einzeln unabhängig voneinander für Wasserstoff, für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C₁—C₄-Alkyl oder für jeweils gegebenenfalls durch Halogen oder C₁—C₄-Alkyl substituiertes C₃—C₆-Cycloalkyl oder Phenyl stehen oder zusammen für C₃—C₅-Alkandiyyl stehen.

Die Erfindung betrifft insbesondere Verbindungen der Formel (I), in welcher R¹ für Formyl, für einen jeweils gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituierten Rest der Reihe Acetyl, Propionyl, Cyclopropylcarbonyl, Methylthio, Ethylthio, n- oder i-Propylthio, Methylsulfinyl, Ethylsulfinyl, n- oder i-Propylsulfinyl, Methylsulfonyl, Ethylsulfonyl, n- oder i-Propylsulfonyl, für Methylaminosulfonyl, Ethylaminosulfonyl, n- oder i-Propylaminosulfonyl, Methoxyaminosulfonyl, Ethoxyaminosulfonyl, n- oder i-Propoxyaminosulfonyl, Dimethylaminosulfonyl, Diethylaminosulfonyl, N-Methoxy-N-methyl-aminosulfonyl, N-Ethoxy-N-ethyl-amino-sulfonyl, Dimethylamino, Diethylamino, N-Methoxy-N-methyl-amino, N-Ethoxy-N-ethyl-amino, Dimethoxyphosphoryl, Diethoxyphosphoryl, Dipropoxyphosphoryl, Dimethoxyphosphoryl-methoxysulfonyl oder Diethoxyphosphorylmethoxysulfonyl steht,

R¹ weiterhin für einen jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, Methyl, Ethyl, Methoxy, Ethoxy, Trifluormethyl, Difluormethoxy oder Trifluormethoxy substituierten Rest der Reihe Phenylcarbonyl, Phenoxy, Phenylthio, Phenylsulfinyl, Phenylsulfonyl, N-Methyl-N-phenyl-aminosulfonyl oder N-Methyl-N-phenyl-amino steht,

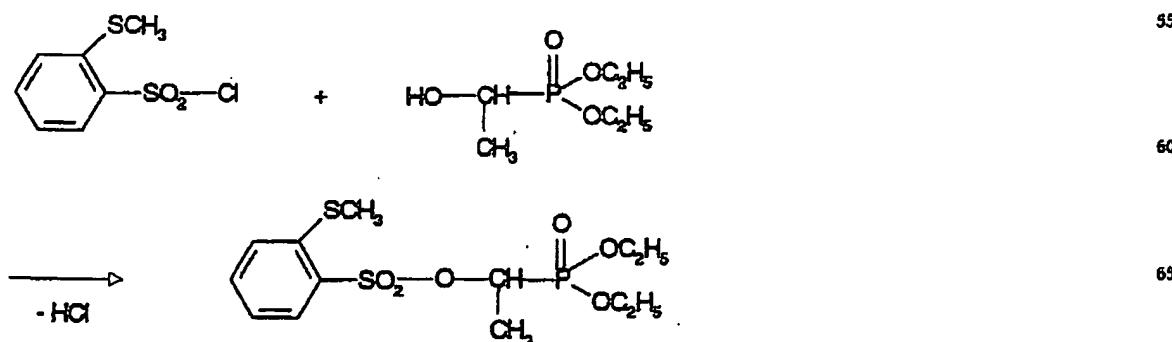
R², R³ und R⁴ gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander für Wasserstoff, Cyano, Nitro, Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Trifluormethyl, Methoxy, Difluormethoxy, Trifluormethoxy oder Methoxycarbonyl stehen,

R⁵ und R⁶ gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Propyl oder für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Cyano, Nitro, Methyl und/oder Methoxy substituiertes Phenyl stehen, und R⁷ und R⁸ gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor oder Methyl substituiertes Cyclopentyl, Cyclohexyl oder Phenyl stehen oder zusammen für Propan-1,3-diyyl (Trimethylen) oder Butan-1,4-diyyl (Tetramethylen) stehen.

Die oben aufgeführten allgemeinen oder in Vorsorgebereichen angegebenen Restdefinitionen gelten sowohl für die Endprodukte der Formel (I) als auch entsprechend für die jeweils zu Herstellung benötigten Ausgangsstoffe bzw. Zwischenprodukte.

Diese Restdefinitionen können untereinander, also auch zwischen den angegebenen Bereichen bevorzugter Verbindungen, beliebig kombiniert werden.

Verwendet man beispielsweise 2-Methylthio-benzolsulfonsäurechlorid und 1-Hydroxy-ethan-1-phosphonsäure-diethylester als Ausgangsstoffe, so kann der Reaktionsablauf beim erfindungsgemäßen Verfahren durch das folgende Formelschema skizziert werden:



Die beim erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel (I) als Ausgangsstoffe zu verwendenden Sulfonsäurehalogenide sind durch die Formel (II) allgemein definiert.

In Formel (II) haben R¹, R², R³ und R⁴ vorzugsweise bzw. insbesondere diejenigen Bedeutungen, die bereits oben im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) vorzugsweise bzw. als insbesondere bevorzugt für R¹, R², R³ und R⁴ angegeben wurden;

X steht vorzugsweise für Fluor, Chlor oder Brom, insbesondere für Chlor.

Die Ausgangsstoffe der Formel (II) sind bekannt und/oder können nach an sich bekannten Verfahren hergestellt werden (vgl. US-P 4127409, US-P 4169719, DE-OS 41 10 963).

Die beim erfindungsgemäßen Verfahren weiterhin als Ausgangsstoffe zu verwendenden Hydroxyalkanphosphonsäurederivate sind durch die Formel (III) allgemein definiert.

In Formel (III) haben R⁵, R⁶, R⁷ und R⁸ vorzugsweise bzw. insbesondere diejenigen Bedeutungen, die bereits oben im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) vorzugsweise bzw. als insbesondere bevorzugt für R⁵, R⁶, R⁷ und R⁸ angegeben wurden.

Die Ausgangsstoffe der Formel (III) sind bekannt und/oder können nach an sich bekannten Verfahren hergestellt werden (vgl. Synthesis 1982, 165 – 166, 653 – 655 und 916; DE-OS 30 21 264).

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung der neuen Verbindungen der Formel (I) wird vorzugsweise unter Verwendung von Verdünnungsmitteln durchgeführt. Als Verdünnungsmittel kommen dabei praktisch alle inerten organischen Lösungsmittel in Frage. Hierzu gehören vorzugsweise aliphatische und aromatische, gegebenenfalls halogenierte Kohlenwasserstoffe wie Pentan, Hexan, Heptan, Cyclohexan, Petrolether, Benzin, Ligroin, Benzol, Toluol, Xylo, Methylchlorid, Ethylenchlorid, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Chlorbenzol und o-Dichlorbenzol, Ether wie Diethyl- und Dimethylether, Methyl-tert-butylether, Glykoldimethylether und Diglykoldimethylether, Tetrahydrofuran und Dioxan, Ketone wie Aceton, Methyl-ethyl-, Methyl-isopropyl- und Methyl-isobutyl-keton, Ester wie Essigsäuremethylester und -ethylester, Nitrile wie z. B. Acetonitril und Propionitril, Amide wie z. B. Dimethylformamid, Dimethylacetamid und N-Methylpyrrolidon sowie Dimethylsulfoxid, Tetramethylsulfon und Hexamethylphosphorsäuretriamid.

Als Säureakzeptoren können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren alle üblicherweise für derartige Umsetzungen verwendbaren Säurebindemittel eingesetzt werden. Vorzugsweise in Frage kommen Alkalimetall- und Erdalkalimetallhydride, wie Lithium-, Natrium-, Kalium- und Calcium-hydrid, Alkalimetall- und Erdalkalimetall-hydroxide, wie Lithium-, Natrium-, Kalium- und Calcium-hydroxid, Alkalimetall- und Erdalkalimetall-carbonate und -hydrogencarbonat, wie Natrium- und Kalium-carbonat oder -hydrogencarbonat sowie Calciumcarbonat, Alkalimetallacetate, wie Natrium- und Kalium-acetat, Alkalimetallalkoholate, wie Natrium- und Kalium-methylat, -ethylat, -propylat, -isopropylat, -butylat, -isobutylat und tert-butylat, ferner basische Stickstoffverbindungen, wie Trimethylamin, Triethylamin, Tripropylamin, Tributylamin, Diisobutylamin, Dicyclohexylamin, Ethyldiisopropylamin, Ethyldicyclohexylamin, N,N-Dimethylbenzylamin, N,N-Dimethyl-anilin, Pyridin, 2-Methyl-, 3-Methyl-, 4-Methyl-, 2,4-Dimethyl-, 2,6-Dimethyl-, 2-Ethyl-, 4-Ethyl- und 5-Ethyl-2-methyl-pyridin, 1,5-Diazabicyclo[4.3.0]non-5-en (DBN), 1,8-Diazabicyclo-[5.4.0]-undec-7-en (DBU) und 1,4-Diazabicyclo-[2.2.2]-octan (DABCO).

Die Reaktionstemperaturen können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren in einem größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen 0°C und 100°C, vorzugsweise bei Temperaturen zwischen 10°C und 60°C.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird im allgemeinen unter Normaldruck durchgeführt. Es ist jedoch auch möglich, unter erhöhtem oder vermindertem Druck zu arbeiten.

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens werden die jeweils benötigten Ausgangsstoffe im allgemeinen in angenehrt äquimolaren Mengen eingesetzt. Es ist jedoch auch möglich, eine der beiden jeweils eingesetzten Komponenten in einem größeren Überschuß zu verwenden. Die Reaktionen werden im allgemeinen in einem geeigneten Verdünnungsmittel in Gegenwart eines Säureakzeptors durchgeführt, und das Reaktionsgemisch wird mehrere Stunden bei der jeweils erforderlichen Temperatur gerührt. Die Aufarbeitung erfolgt bei dem erfindungsgemäßen Verfahren jeweils nach üblichen Methoden (vgl. die Herstellungsbeispiele).

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können als Defoliants, Desiccants, Krautabtötungsmittel und insbesondere als Unkrautvernichtungsmittel verwendet werden. Unter Unkraut im weitesten Sinne sind alle Pflanzen zu verstehen, die an Orten aufwachsen, wo sie unerwünscht sind. Ob die erfindungsgemäßen Stoffe als totale oder selektive Herbizide wirken, hängt im wesentlichen von der angewandten Menge ab.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können z. B. bei den folgenden Pflanzen verwendet werden:

Dikotyle Unkräuter der Gattungen: Sinapis, Lepidium, Galium, Stellaria, Matricaria, Anthemis, Galinsoga, Chenopodium, Urtica, Senecio, Amaranthus, Portulaca, Xanthium, Convolvulus, Ipomoea, Polygonum, Sesbania, Ambrosia, Cirsium, Carduus, Sonchus, Solanum, Rorippa, Rotala, Lindernia, Lamium, Veronica, Abutilon, Emex, Datura, Viola, Galeopsis, Papaver, Centaurea, Trifolium, Ranunculus, Taraxacum.

Dikotyle Kulturen der Gattungen: Gossypium, Glycine, Beta, Daucus, Phaseolus, Pisum, Solanum, Linum, Ipomoea, Vicia, Nicotiana, Lycopersicon, Arachis, Brassica, Lactuca, Cucumis, Cucurbita.

Monokotyle Unkräuter der Gattungen: Echinochloa, Setaria, Panicum, Digitaria, Phleum, Poa, Festuca, Eleusine, Brachiaria, Lolium, Bromus, Avena, Cyperus, Sorghum, Agropyron, Cynodon, Monochoria, Fimbristylis, Sagittaria, Eleocharis, Scirpus, Paspalum, Ischaemum, Sphenoclea, Dactyloctenium, Agrostis, Alopecurus, Apera.

Monokotyle Kulturen der Gattungen: Oryza, Zea, Triticum, Hordeum, Avena, Secale, Sorghum, Panicum, Saccharum, Ananas, Asparagus, Allium.

Die Verwendung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe ist jedoch keineswegs auf diese Gattungen beschränkt, sondern erstreckt sich in gleicher Weise auch auf andere Pflanzen.

Die Verbindungen eignen sich in Abhängigkeit von der Konzentration zur Totalunkrautbekämpfung z. B. auf Industrie- und Gleisanlagen und auf Wegen und Plätzen mit und ohne Baumbewuchs. Ebenso können die

Verbindungen zur Unkrautbekämpfung in Dauerkulturen, z. B. Forst, Ziergehölz-, Obst-, Wein-, Citrus-, Nuß-, Bananen-, Kaffee-, Tee-, Gummi-, Ölbaum-, Kakao-, Beerenfrucht- und Hopfenanlagen, auf Zier- und Sportrasen und Weideflächen und zur selektiven Unkrautbekämpfung in einjährigen Kulturen eingesetzt werden.

Die erfundungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) eignen sich insbesondere zur selektiven Bekämpfung von monokotylen Unkräutern in monokotylen und dikotylen Kulturen im Vorauflauf-Verfahren.

Die Wirkstoffe können in die üblichen Formulierungen überführt werden, wie Lösungen, Emulsionen, Spritzpulver, Suspensionen, Pulver, Stäubemittel, Pasten, lösliche Pulver, Granulate, Suspensions-Emulsions-Konzentrate, Wirkstoff-imprägnierte Natur- und synthetische Stoffe sowie Feinstverkapselungen in polymeren Stoffen.

Diese Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z. B. durch Vermischen der Wirkstoffe mit Streckmitteln, also flüssigen Lösungsmitteln und/oder festen Trägerstoffen, gegebenenfalls unter Verwendung von oberflächenaktiven Mitteln, also Emulgiermitteln und/oder Dispergiermitteln und/oder Schaumerzeugenden Mitteln.

Im Falle der Benutzung von Wasser als Streckmittel können z. B. auch organische Lösungsmittel als Hilfslösungsmittel verwendet werden. Als flüssige Lösungsmittel kommen im wesentlichen in Frage: Aromaten, wie Xylool, Toluol, oder Alkylnaphthaline, chlorierte Aromaten und chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Chlorbenzole, Chlorethylen oder Methylenechlorid, aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Cyclohexan oder Paraffine, z. B. Erdölfraktionen, mineralische und pflanzliche Öle, Alkohole, wie Butanol oder Glykol sowie deren Ether und Ester, Ketone wie Aceton, Methylethyketon, Methylisobutylketon oder Cyclohexanon, stark polare Lösungsmittel, wie Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid, sowie Wasser.

Als feste Trägerstoffe kommen in Frage: z. B. Ammoniumsalze und natürliche Gesteinsmehle, wie Kaoline, Tonerden, Talcum, Kreide, Quarz, Attapulgit, Montmorillonit oder Diatomeenerde und synthetische Gesteinsmehle, wie hochdisperse Kieselsäure, Aluminiumoxid und Silikate, als feste Trägerstoffe für Granulate kommen in Frage: z. B. gebrochene und fraktionierte natürliche Gesteine wie Calcit, Marmor, Bims, Sepiolith, Dolomit sowie synthetische Granulate aus anorganischen und organischen Mehlen sowie Granulate aus organischem Material wie Sägemehl, Kokosnusschalen, Maiskolben und Tabakstengeln; als Emulgier- und/oder Schaumerzeugende Mittel kommen in Frage: z. B. nichtionogene und anionische Emulgatoren, wie Polyoxyethylen-Fettsäure-Ester, Polyoxyethylen-Fettalkohol-Ether, z. B. Alkylaryl-polyglykolether, Alkylsulfonate, Alkylsulfate, Arylsulfonate sowie Eiweißhydrolysat; als Dispergiermittel kommen in Frage: z. B. Lignin-Sulfitablaugen und Methylcellulose.

Es können in den Formulierungen Haftmittel wie Carboxymethylcellulose, natürliche und synthetische pulvrig, körnige oder latexförmige Polymere verwendet werden, wie Gummiarabicum, Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, sowie natürliche Phospholipide, wie Kephaline und Lecithine und synthetische Phospholipide. Weitere Additive können mineralische und vegetabile Öle sein.

Es können Farbstoffe wie anorganische Pigmente, z. B. Eisenoxid, Titanoxid, Ferrocyanblau und organische Farbstoffe, wie Alizarin-, Azo- und Metallphthalocyaninfarbstoffe und Spurenährstoffe wie Salze von Eisen, Mangan, Bor, Kupfer, Kobalt, Molybdän und Zink verwendet werden.

Die Formulierungen enthalten im allgemeinen zwischen 0,1 und 95 Gewichtsprozent Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 0,5 und 90%.

Die erfundungsgemäßen Wirkstoffe können als solche oder in ihren Formulierungen auch in Mischung mit bekannten Herbiziden zur Unkrautbekämpfung Verwendung finden, wobei Fertigformulierungen oder Tankmischungen möglich sind.

Für die Mischungen kommen bekannte Herbizide in Frage, beispielsweise Anilide, wie z. B. Diflufenican und Propanil; Arylcabonsäuren, wie z. B. Dichlorpicolinsäure, Dicamba und Picloram; Aryloxyalkansäuren, wie z. B. 2,4 D, 2,4 DB, 2,4 DP, Fluroxypyr, MCPP und Triclopyr; Aryloxy-phenoxy-alkansäureester, wie z. B. Diclofop-methyl, Fenoxaprop-ethyl, Fluazifop-butyl, Haloxifop-methyl und Quizalofop-ethyl; Azinone, wie z. B. Chloridazon und Norflurazon; Carbamate, wie z. B. Chlorpropham, Desmedipham, Phenmedipham und Propacham; Chloracetanilide, wie z. B. Alachlor, Acetochlor, Butachlor, Metazachlor, Metolachlor, Pretilachlor und Propachlor; Dinitroaniline, wie z. B. Oryzalin, Pendimethalin und Trifluralin; Diphenylether, wie z. B. Acifluorfen, Bifenox, Fluoroglycofen, Fomesafen, Halosafen, Lactofen und Oxyfluorfen; Harnstoffe, wie z. B. Chlortoluron, Diuron, Fluometuron, Isoproturon, Linuron und Methabenzthiazuron; Hydroxylamine, wie z. B. Alloxydim, Clethodim, Cycloxydim, Sethoxydim und Tralkoxydim; Imidazolinone, wie z. B. Imazethapyr, Imazamethabenz, Imazapyr und Imazaquin; Nitrile, wie z. B. Bromoxynil, Dichlobenil und Ioxynil; Oxyacetamide, wie z. B. Mefenacet; Sulfonylharnstoffe, wie z. B. Amidosulfuron, Bensulfuron-methyl, Chlorimuron-ethyl, Chlorsulfuron, Cinosulfuron, Metsulfuron-methyl, Nicosulfuron, Primsulfuron, Pyrazosulfuron-ethyl, Thifensulfuronmethyl, Triasulfuron und Tribenuron-methyl; Thiolcarbamate, wie z. B. Butylate, Cycloate, Diallate, EPTC, Esprocarb, Molinate, Prosulfocarb, Thiobencarb und Triallate, Triazine, wie z. B. Atrazin, Cyanazin, Simazin, Simetryne, Terbutryne und Terbutylazin, Triazinone wie z. B. Hexazinon, Metamitron und Metribuzin; Sonstige, wie z. B. Aminotriazol, Benfuresate, Bentazone, Cinmethyhn, Clomazone, Clopyralid, Difenzoquat, Dithiopyr, Ethofumesate, Fluorochloridone, Glufosinate, Glyphosate, Isoxaben, Pyridate, Quinchlorac, Quinmerac, Sulphosate und Tridiphane.

Auch eine Mischung mit anderen bekannten Wirkstoffen, wie Fungiziden, Insektiziden, Akariziden, Nematiziden, Schutzstoffen gegen Vogelfraß, Pflanzennährstoffen und Bodenstrukturverbesserungsmitteln ist möglich.

Die Wirkstoffe können als solche, in Form ihrer Formulierungen oder den daraus durch weiteres Verdünnen bereiteten Anwendungsformen, wie gebrauchsfertige Lösungen, Suspensionen, Emulsionen, Pulver, Pasten und Granulate angewandt werden. Die Anwendung geschieht in üblicher Weise, z. B. durch Gießen, Spritzen, Sprühen, Streuen.

Die erfundungsgemäßen Wirkstoffe können sowohl vor, als auch nach dem Auflaufen der Pflanzen appliziert werden. Sie können auch vor der Saat in den Boden eingearbeitet werden.

Die angewandte Wirkstoffmenge kann in einem größeren Bereich schwanken. Sie hängt im wesentlichen von

der Art des gewünschten Effektes ab. Im allgemeinen liegen die Aufwandmengen zwischen 10 g und 10 kg Wirkstoff pro Hektar Bodenfläche, vorzugsweise zwischen 50 g und 5 kg pro ha.

Die Herstellung und die Verwendung der erfundungsgemäßen Wirkstoffe geht aus den nachfolgenden Beispielen hervor.

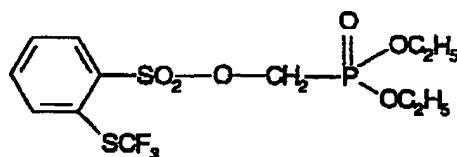
5

Herstellungsbeispiele

Beispiel 1

10

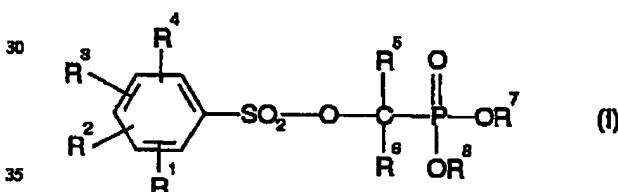
15



8,3 g (0,03 Mol) 2-Trifluormethylthio-benzolsulfonsäurechlorid werden zu einer Mischung aus 5,1 g (0,03 Mol) Hydroxymethanphosphonsäure-diethylester, 4 g Triethylamin und 80 ml Methyl-tert-butylether gegeben und das Reaktionsgemisch wird 15 Stunden bei 20°C gerührt. Dann wird mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und filtriert. Vom Filtrat wird das Lösungsmittel im Wasserstrahlvakuum sorgfältig abdestilliert.

Man erhält 11,9 g (97% der Theorie) α -(2-Trifluormethylthio-phenylsulfonyloxy)-methanphosphonsäure-diethylester als öligem Rückstand vom Brechungssindex $n_D^{20} = 1,4895$.

Analog Herstellungsbeispiel 1 sowie entsprechend der allgemeinen Beschreibung des erfundungsgemäßen Herstellungsverfahrens können beispielsweise auch die in der nachstehenden Tabelle 1 aufgeführten Verbindungen der Formel (I) hergestellt werden. Die Substituentenposition ist bei Bedarf jeweils in Klammern angegeben.



40

45

50

55

60

65

Tabelle 1: Beispiele für die Verbindungen der Formel (1)

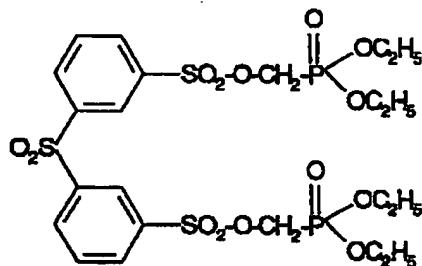
Bsp.- Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	R ⁷	R ⁸	Physikal. Daten
2	(2-)SCH ₃	H	H	H	H	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	²⁰ n _D = 1,5670	
3	(2-)SO ₂ C ₂ H ₅	H	H	H	H	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	²⁰ n _D = 1,5283	
4	(2-)SC ₂ H ₅	H	H	H	H	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	²⁰ n _D = 1,5609	
5	(2-)SOC ₂ H ₅	H	H	H	H	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	²⁰ n _D = 1,5391	
6	(2-)SC ₂ H ₅	H	H	H	H	CH(CH ₃) ₂	CH(CH ₃) ₂	²⁰ n _D = 1,5311	
7	(2-)SOC ₂ H ₅	H	H	H	H	CH(CH ₃) ₂	CH(CH ₃) ₂	²⁰ n _D = 1,5278	

Bsp.-Nr.	R1	R2	R3	R4	R5	R6	R7	R8	Physikal. Daten	
									5	10
8	(2-)SO ₂ C ₂ H ₅	H	H	H	H	H	CH(CH ₃) ₂	CH(CH ₃) ₂	²⁰ n _D =	1,5136
9	(2-)SCF ₃	H	H	H	H	H	CH ₃	CH ₃	²⁰ n _D =	1,5008
10	(2-)SO ₂ C ₆ H ₅	H	H	H	H	H	CH ₃	CH ₃	²⁰ n _D =	1,5767
11	(2-)SO ₂ N(CH ₃) ₂	H	H	H	H	H	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	²⁰ n _D =	1,5206
12	(2-)SO ₂ C ₆ H ₅	H	H	H	H	H	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	²⁰ n _D =	1,5591
13	(2-)SO ₂ C ₆ H ₅	H	H	H	H	H	CH(CH ₃) ₂	CH(CH ₃) ₂	²⁰ n _D =	1,5450

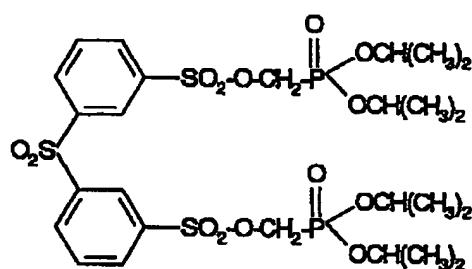
Bsp.-Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	R ⁷	R ⁸	Physikal. Daten	
									n _D ²⁰ =	n _D ²⁰ =
14		H	H	H	H	H	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	1,4983	
15		H	H	H	H	H	CH(CH ₃) ₂	CH(CH ₃) ₂	1,4800	
16	(2-)SCF ₃	H	H	H	H	H	CH(CH ₃) ₂	CH(CH ₃) ₂	1,4774	
17	(2-)SO ₂ N(CH ₃) ₂	H	H	H	H	H	CH(CH ₃) ₂	CH(CH ₃) ₂	1,4970	
18	(2-)SCF ₃	H	H	H	H	H	C(CH ₃) ₂	C(CH ₃) ₂	1,4664	
									30	
									35	
									40	
									45	
									50	
									55	
									60	
									65	
									70	
									75	
									80	
									85	
									90	
									95	

Ferner wurden folgende Verbindungen erhalten:

Beispiel 19



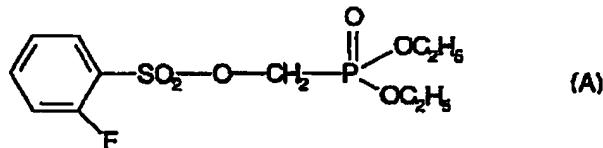
Beispiel 20



$n_D^{20} = 1,5116$

Anwendungsbeispiele

In den Anwendungsbeispielen wird die folgende Verbindung (A) als Vergleichssubstanz herangezogen:



α -(2-Fluor-phenylsulfonyloxy)-methanephosphonic acid-diethylester (bekannt aus EP-A 511826).

Beispiel A

Pre-emergence-Test

Lösungsmittel: 5 Gewichtsteile Aceton

Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykolether.

55 Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel, gibt die angegebene Menge Emulgator zu und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

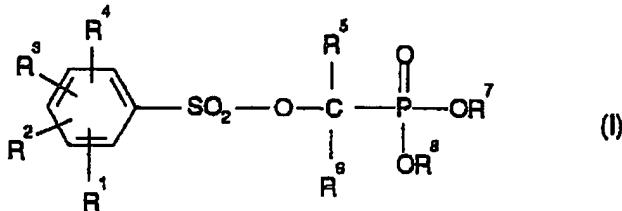
60 Samen der Testpflanzen werden in normalem Boden ausgesät und nach 24 Stunden mit der Wirkstoffzubereitung begossen. Dabei hält man die Wassermenge pro Flächeneinheit zweckmäßigerweise konstant. Die Wirkstoffkonzentration in der Zubereitung spielt keine Rolle, entscheidend ist nur die Aufwandmenge des Wirkstoffs pro Flächeneinheit. Nach drei Wochen wird der Schädigungsgrad der Pflanzen bonitiert in % Schädigung im Vergleich zur Entwicklung der unbehandelten Kontrolle. Es bedeuten:
0% = keine Wirkung (wie unbehandelte Kontrolle)

65 100% = totale Vernichtung.

Eine deutliche Überlegenheit in der Wirksamkeit gegenüber dem Stand der Technik zeigen in diesem Test z. B. die Verbindungen gemäß folgender Herstellungsbeispiele: 1, 2, 4 und 6.

Patentansprüche

1. Arylsulfonyloxyphosphonsäurederivate der allgemeinen Formel (I),



5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

in welcher

R¹ für Formyl oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkylcarbonyl, Cycloalkylcarbonyl, Alkylthio, Alkylsulfinyl, Alkylsulfonyl, Alkylaminosulfonyl, Alkoxyaminosulfonyl, Dialkylaminosulfonyl, N-Alkoxy-N-alkyl-aminosulfonyl, Dialkylamino, N-Alkoxy-N-alkyl-amino, Dialkoxyphosphoryl, Dialkoxyphosphorylalkoxysulfonyl, Arylcarbonyl, Aryloxy, Arylthio, Arylsulfinyl, Arylsulfonyl, N-Alkyl-N-arylamino-sulfonyl, N-Alkyl-N-aryl-amino oder für die Gruppierung —SO₂— steht, die an jeder der beiden freien Valenzen an den gleichen Rest gebunden ist,

R², R³ und R⁴ gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander für Wasserstoff, Cyano, Nitro, Halogen, Alkyl, Halogenalkyl, Alkoxy, Halogenalkoxy, Alkoxycarbonyl oder Dialkylaminocarbonyl stehen, R⁵ und R⁶ gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander für Wasserstoff oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkyl oder Aryl stehen, und

R⁷ und R⁸ gleich oder verschieden sind und einzeln unabhängig voneinander für Wasserstoff oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Cycloalkyl oder Aryl stehen oder zusammen für Alkandiyl (Alkylen) stehen.

2. Arylsulfonyloxyphosphonsäurederivate der allgemeinen Formel (I) gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß

R¹ für Formyl, für einen jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituierten Rest der Reihe C₁—C₄-Alkylcarbonyl, C₃—C₆-Cycloalkylcarbonyl, C₁—C₄-Alkylthio, C₁—C₄-Alkylsulfinyl, C₁—C₄-Alkylsulfonyl, für C₁—C₄-Alkylaminosulfonyl, C₁—C₄-Alkoxyaminosulfonyl, Di-(C₁—C₄-alkyl)-aminosulfonyl, N-C₁—C₄-Alkoxy-N-C₁—C₄-alkyl-amino, Di-(C₁—C₄-alkoxy)-phosphoryl, Di-(C₁—C₄-alkoxy)-phosphoryl-C₁—C₄-alkoxysulfonyl steht,

R¹ weiterhin für einen jeweils gegebenenfalls durch Halogen, Cyano, Nitro, C₁—C₄-Alkyl, C₁—C₄-Alkoxyl, C₁—C₃-Halogenalkyl und/oder C₁—C₃-Halogenalkoxy substituierten Rest der Reihe Phenylcarbonyl, Phenoxy, Phenylthio, Phenylsulfinyl, Phenylsulfonyl, N-C₁—C₄-Alkyl-N-phenyl-aminosulfonyl, N-C₁—C₄-Alkyl-N-phenylamino oder für die Gruppierung —SO₂— steht, die an jeder der beiden freien Valenzen an den gleichen Rest gebunden ist,

R², R³ und R⁴ gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander für Wasserstoff, Cyano, Nitro, Halogen, C₁—C₄-Alkyl, C₁—C₄-Halogenalkyl, C₁—C₄-Alkoxy, C₁—C₄-Halogenalkoxy, C₁—C₄-Alkoxycarbonyl oder Di-(C₁—C₄-alkyl)-amino-carbonyl stehen,

R⁵ und R⁶ gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander für Wasserstoff, für C₁—C₄-Alkyl oder für gegebenenfalls durch Halogen, Cyano, Nitro, C₁—C₄-Alkyl oder C₁—C₄-Alkoxy substituiertes Phenyl steht, und

R⁷ und R⁸ gleich oder verschieden sind und einzeln unabhängig voneinander für Wasserstoff, für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C₁—C₄-Alkyl oder für jeweils gegebenenfalls durch Halogen oder C₁—C₄-Alkyl substituiertes C₃—C₆-Cycloalkyl oder Phenyl stehen oder zusammen für C₃—C₅-Alkandiyl stehen.

3. Arylsulfonyloxyphosphonsäurederivate der allgemeinen Formel (I) gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß

R¹ für Formyl, für einen jeweils gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituierten Rest der Reihe Acetyl, Propionyl, Cyclopropylcarbonyl, Methylthio, Ethylthio, n- oder i-Propylthio, Methylsulfinyl, Ethylsulfinyl, n- oder i-Propylsulfinyl, Methylsulfonyl, Ethylsulfonyl, n- oder i-Propylsulfonyl, für Methylaminosulfonyl, Ethylaminosulfonyl, n- oder i-Propylaminosulfonyl, Methoxyaminosulfonyl, Ethoxyaminosulfonyl, n- oder i-Propoxyaminosulfonyl, Dimethylaminosulfonyl, Diethylaminosulfonyl, N-Methoxy-N-methyl-aminosulfonyl, N-Ethoxy-N-ethyl-amino-sulfonyl, Dimethylamino, Diethylamino, N-Methoxy-N-methyl-amino, N-Ethoxy-N-ethyl-amino, Dimethoxyphosphoryl, Diethoxyphosphoryl, Dipropoxyphosphoryl, Dimethoxyphosphoryl-methoxysulfonyl oder Diethoxyphosphorylmethoxysulfonyl steht,

R¹ weiterhin für einen jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, Methyl, Ethyl, Methoxy, Ethoxy, Trifluormethyl, Difluormethoxy oder Trifluormethoxy substituierten Rest der Reihe Phenylcarbonyl, Phenoxy, Phenylthio, Phenylsulfinyl, Phenylsulfonyl, N-Methyl-N-phenyl-aminosulfonyl oder N-Methyl-N-phenyl-amino steht,

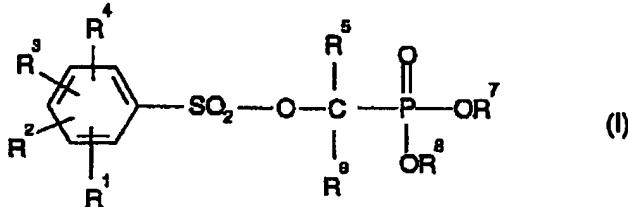
R², R³ und R⁴ gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander für Wasserstoff, Cyano, Nitro, Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Trifluormethyl, Methoxy, Difluormethoxy, Trifluormethoxy oder Methoxycarbonyl stehen,

R⁵ und R⁶ gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Propyl

oder für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Cyano, Nitro, Methyl und/oder Methoxy substituiertes Phenyl stehen, und

R⁷ und R⁸ gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes Methyl, Ethyl, n-, i-, s- oder t-Butyl oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor oder Methyl substituiertes Cyclopentyl, Cyclohexyl oder Phenyl stehen oder zusammen für Propan-1,3-diy (Trimethylen) oder Butan-1,4-diy (Tetramethylen) stehen.

4. Verfahren zur Herstellung von Arylsulfonyloxyphosphonsäurederivaten der allgemeinen Formel (I)



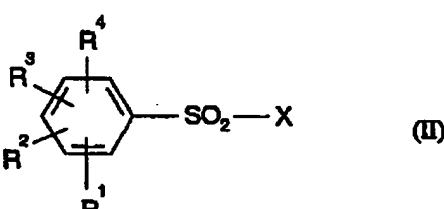
in welcher

R¹ für Formyl oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkylcarbonyl, Cycloalkylcarbonyl, Alkylthio, Alkylsulfinyl, Alkylsulfonyl, Alkylaminosulfonyl, Alkoxyaminosulfonyl, Dialkylaminosulfonyl, N-Alkoxy-N-alkyl-aminosulfonyl, Dialkylamino, N-Alkoxy-N-alkyl-amino, Dialkoxyphosphoryl, Dialkoxyphosphorylalkoxysulfonyl, Arylcarbonyl, Aryloxy, Arylthio, Arylsulfinyl, Arylsulfonyl, N-Alkyl-N-arylamino-Sulfonyl, N-Alkyl-N-aryl-amino oder für die Gruppierung $-\text{SO}_2-$ steht, die an jeder der beiden freien Valenzen an den gleichen Rest gebunden ist,

R², R³ und R⁴ gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander für Wasserstoff, Cyano, Nitro, Halogen, Alky, Halogenalkyl, Alkoxy, Halogenalkoxy, Alkoxy carbonyl oder Dialkylaminocarbonyl stehen, R⁵ und R⁶ gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander für Wasserstoff oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkyl oder Aryl stehen, und

R⁷ und R⁸ gleich oder verschieden sind und einzeln unabhängig voneinander für Wasserstoff oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Cycloalkyl oder Aryl stehen oder zusammen für Alkandiy (Alkylen) stehen,

dadurch gekennzeichnet, daß man Sulfonsäurehalogenide der allgemeinen Formel (II)

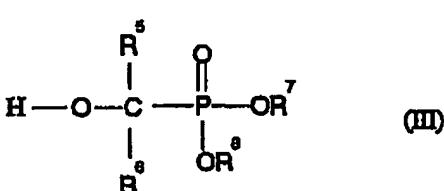


in welcher

R¹, R², R³ und R⁴ die oben angegebenen Bedeutungen haben und

X für Halogen steht,

mit Hydroxyalkanphosphonsäurederivaten der allgemeinen Formel (III)



in welcher

R⁵, R⁶, R⁷ und R⁸ die oben angegebenen Bedeutungen haben,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Säureakzeptors und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umsetzt.

5. Herbizide Mittel, gekennzeichnet durch einen Gehalt an mindestens einem Arylsulfonyloxyphosphonsäurederivat der Formel (I) gemäß den Ansprüchen 1 bis 4.

6. Verfahren zur Bekämpfung von unerwünschten Pflanzen, dadurch gekennzeichnet, daß man Arylsulfonyloxyphosphonsäurederivate der allgemeinen Formel (I) gemäß den Ansprüchen 1 bis 4 auf die Pflanzen und/oder ihren Lebensraum einwirken läßt.

7. Verwendung von Arylsulfonyloxyphosphonsäurederivaten der allgemeinen Formel (I) gemäß der An-

sprüche 1 bis 4 zur Bekämpfung von unerwünschten Pflanzen.

8. Verfahren zur Herstellung von herbiziden Mitteln, dadurch gekennzeichnet, daß man Arylsulfonyloxyphosphonsäurederivate der allgemeinen Formel (I) gemäß der Ansprüche 1 bis 4 mit Streckmitteln und/oder oberflächenaktiven Substanzen vermischt.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -